

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261328

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/18

C03B 20/00

C08K 7/18

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2000-073355

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 16.03.2000

(72)Inventor : IIZUKA YOSHIYUKI
IWASA MITSUYOSHI
MIZUTANI SUSUMU
ZENBA KIYONARI

(54) SPHERICAL INORGANIC POWDER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a spherical inorganic powder suitable for filler for sealing semiconductors, having a low content of particles with a low sphericity degree, and to provide a method of easily producing such powder.

SOLUTION: This spherical inorganic powder is obtained by injecting inorganic raw material powder into flame to sphere it and is characterized by being ≤ 10 wt.% in the content of particles having < 0.60 sphericity degree. In the method of spherizing inorganic raw material powder by injecting it into flame, the inorganic raw material powder having a specific particle size composition is used to produce the objective spherical inorganic powder.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Spherical inorganic powder which injects inorganic material powder in a flame, carries out spheroidizing, is obtained, and is characterized by the percentage of particles that a degree of sphericity is less than 0.60 being 10% or less in powder more than the d50 (particle diameter of 50% of accumulation mass).

[Claim 2]The spherical inorganic powder according to claim 1, wherein an average degree of sphericity of powder beyond d50 is 0.80 or more and an average degree of sphericity of powder more than d80 (particle diameter of 80% of accumulation mass) is moreover 0.70 or more.

[Claim 3]The spherical inorganic powder according to claim 1 or 2, wherein spherical inorganic powder is spherical silica powder and a rate of melting-izing is not less than 95%.

[Claim 4] A manufacturing method of spherical inorganic powder, wherein particle size constitution of inorganic material powder fulfills the following conditions in a method of injecting inorganic material powder in a flame and performing spheroidizing.

(**) (D75-D25) / D50 is 2.0 or less.

(**) (D50/5) Content of powder to lower is 15% or less.

(**) Content of powder under 1 micrometer is 10% or less.

However, particle diameter D50 of 25% of accumulation mass of particle-diameter D25:raw-material inorganic-material powder of 75% of accumulation mass of D75:raw-material inorganic-material powder: Particle diameter of 50% of accumulation mass of raw material inorganic

material powder [Claim 5] A manufacturing method of the spherical inorganic powder according to claim 4, wherein inorganic material powder is the silica powder of not less than 90% of a rate of melting-izing.

[Claim 6] A manufacturing method of the spherical inorganic powder according to claim 4 or 5 spraying minute waterdrop on flame back.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPD and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to spherical inorganic powder and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, in semiconductor industry, highly efficient-ization of the sealing agent is required, and it corresponds by various kinds of synthetic resins and development of a filler as high integration of a semiconductor progresses. For example, in a surface mount type package, since it is exposed to an elevated temperature the whole package at the time of a reflow, hygroscopic water evaporates rapidly and a package crack occurs in a thin package. Then, the spherical silica filler where reducing the quantity of the epoxy resin which is high-filled up with a melting silica filler and is hygroscopic surfaces as an effective measure and which is excellent in mobility also under the conditions of filler quantity restoration after that came to be used.

[0003] It was thought that restoration nature, mobility, and its metallic mold-proof wear nature improved conventionally, so that a filler is close to a real ball, and the high filler of a degree of sphericity has been pursued. The improvement in restoration nature and the improvement of barricade-proof nature by attaining rationalization of the particle size distribution of a filler have also been considered. For example, contributing grain content with a particle diameter of 32 micrometers or less to fluid improvement as the numerical value broken by grain content with a particle diameter of 3 micrometers or less is three or less is indicated by JP, 7-25607, A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If the filling factor of a filler is raised, the mobility of a

sealing agent falls, there is a problem that a moldability etc. get worse, and even if it blends a filler with a synthetic resin that itself can search for low-thermal-expansion nature and electric insulation in large quantities, of course, the restoration nature which can maintain the performance as a sealing agent, mobility, etc. are called for.

[0005] In order to obtain a spherical silica filler, making content of a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less less than 25wt%, fusing in a flame to JP,10-95607,A, and acquiring the thing of a specific average degree of sphericity, for example to it is proposed. Although the spherical silica filler of the high degree of sphericity came to be obtained by this, to today's of high mobility and high restoration nature further demand, there was room for an improvement still more. For example, even if the average value of the degree of sphericity of a filler was high according to examination of this invention persons' after that, when the low particles of the degree of sphericity were intermingled more than the specific amount, it found out reducing mobility remarkably.

[0006] In order to solve this, it is leading for JP,10-95607,A like a statement to lower the content of the fines in front [spheroidizing] powder, but it is not enough to make content of a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less less than 25wt%, and just to fuse in a flame. Since cohesiveness of fines is generally strong, there is a limit in dry classification. When performing this by a wet type, a drying process is needed and it becomes less economical.

[0007] this invention is made in view of the above, and comes out. the purpose --- business --- it is providing spherical inorganic powder with small content of the low particles of a degree of sphericity suitable as a filler by a flame-spraying method.

Other purposes of this invention are to provide the manufacturing method which can acquire such spherical inorganic powder easily.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is as follows.

[0009] (Claim 1) Spherical inorganic powder which injects inorganic material powder in a flame, carries out spheroidizing, is obtained, and is characterized by the percentage of particles that a degree of sphericity is less than 0.60 being 10% or less in powder more than the d50 (particle diameter of 50% of accumulation mass).

(Claim 2) The spherical inorganic powder according to claim 1, wherein an average degree of sphericity of powder beyond d50 is 0.80 or more and an average degree of sphericity of powder more than d80 (particle diameter of 80% of accumulation mass) is moreover 0.70 or more.

(Claim 3) The spherical inorganic powder according to claim 1 or 2, wherein spherical inorganic powder is spherical silica powder and a rate of melting-izing is not less than 95%.

[0010] (Claim 4) Manufacturing method of spherical inorganic powder, wherein particle size constitution of inorganic material powder fulfills the following conditions in a method of injecting inorganic material powder in a flame and performing spheroidizing.

(**) $(D75-D25)/D50$ is 2.0 or less.

(**) $(D50/5)$ Content of powder to lower is 15% or less.

(**) Content of powder under 1 micrometer is 10% or less.

However, particle diameter D50 of 25% of accumulation mass of particle-diameter D25:raw-material inorganic-material powder of 75% of accumulation mass of D75:raw-material inorganic-material powder: Particle diameter of 50% of accumulation mass of raw material inorganic material powder [0011] (Claim 5) Manufacturing method of the spherical inorganic powder according to claim 4, wherein inorganic material powder is the silica powder of not less than 90% of a rate of melting-izing.

(Claim 6) Manufacturing method of the spherical inorganic powder according to claim 4 or 5 spraying minute waterdrop on flame back.

[0012]

[Embodiment of the invention] Hereafter, the big feature of this invention is based on reducing mobility remarkably, if low particles of a degree of sphericity are intermingled even if average value of a degree of sphericity of a filler is high as mentioned above, when this invention is explained in more detail.

[0013] A degree of sphericity of weld particles is less than 0.70, and it becomes less than 0.50 in

a low thing. Thus, if a low thing of a degree of sphericity is contained in a filler, it will become a cause by which mobility falls. If a weld thing of things with large particle diameter is contained especially, mobility will fall remarkably. Therefore, in powder beyond d50, I hear that content of particles whose degrees of sphericity are less than 0.60 is 5% or less preferably, and it is 10% or less. [of the conditions with which spherical inorganic powder of this invention must be provided] Preferably, an average degree of sphericity of powder beyond d50 is 0.80 or more, and, moreover, an average degree of sphericity of powder beyond d80 is 0.70 or more.

[0014] A degree of sphericity of particles in this invention or a powdered average degree of sphericity can be measured as follows using a scanning electron microscope (for example, "JSM-T200 type" by JEOL Co., Ltd.), and an image analyzing device (for example, Nippon Avionics Co., Ltd. make).

[0015] That is, a project area (A) and a boundary length (PM) of particles are measured from a SEM photograph of a sample. If area of a perfect circle corresponding to a boundary length (PM) is set to (B), a degree of sphericity of the particle can be displayed as A/B. Then, if a perfect circle with the same boundary length as a boundary length (PM) of a sample particle is assumed, since it is $PM = 2\pi r$ and $B = \pi r^2$, it becomes $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$, and a degree of sphericity of each particle can be computed as degree-of-sphericity $= A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$. A powdered average degree of sphericity measures a degree of sphericity about particles of one photographs [50], and is taken as the average value.

[0016] Although based also on a use, as d50, as an average degree of sphericity of powder which consists of an aggregate of particles to d50 lower one, the larger possible one is preferred and it is [0.90 or more] preferred [about 5-80 micrometers is preferred and] in this invention, that it is 0.95 especially or more.

[0017] As construction material of the target inorganic powder, this invention can soften and spheroidize with flames, such as silica, alumina, and mullite. Especially, as a filler for IC packages, silica or alumina is preferred and not less than 98% of fused silica has a preferred rate of melting-izing especially not less than 95% especially. If a rate of melting-izing is more remarkably [than this] small, even if it can desire thermally conductive improvement, a loss of sacrificing low-thermal-expansion nature and the characteristic of both low dielectrics will become large.

[0018] Using powder X-ray diffractometer (for example, product made by RIGAKU "Mini Flex"), in a range which are 26 degrees - 27.5 degrees, 2 theta of CuK alpha rays can analyze a sample by X-ray diffraction, and the rate of melting-izing can measure it from an intensity ratio of a specific diffraction peak. That is, crystal silica does not exist in this position in fused silica, although a main peak exists in 26.7 degrees. Since a peak height of 26.7 degrees according to those rates will be obtained if fused silica and crystal silica are intermingled, From a ratio of X-ray intensity of a sample to X-ray intensity of a crystal silica standard sample, a crystal silica mixed ratio of land use (X-ray intensity of the X-ray intensity/crystal silica of a sample) can be computed, and it can ask for a formula, rate (%) of melting-izing $= (1 - \text{crystal silica mixed ratio of land use}) \times 100$, and a rate of the formation of ** melting.

[0019] The particle size distribution can make water able to distribute 0.3 g of samples, and can measure it with a laser diffraction type size distribution measuring device "model 920", for example, sealer SUGURANYURO meter.

[0020] A manufacturing method of spherical inorganic powder of this invention suits obtaining spherical inorganic powder of this invention. The feature of this invention is having rationalized particle size distribution of powder before spheroidizing, and is injecting the end of precursor powder in a flame with spraying of minute waterdrop desirably.

[0021] In a flame-spraying method, when fusing all the inorganic material powder injected by flame under quantity of heat which is sufficient for carrying out melting balling-up, particles smaller than D50 in the end of precursor powder are welded to condensation or other particles at the time of melting, and reduce a powdered degree of sphericity. Then, in this invention, it is important to make particle size constitution of a precursor powder end before spheroidizing into the following conditions.

[0022] (**) (D75-D25) /D50 is 1.0 or less preferably 2.0 or less.

(**) (D50/5) Content of powder to lower is 10% or less preferably 15% or less.

(**) Content of powder under 1 micrometer is 5% or less preferably 10% or less.

[0023] For example using a screen, a pneumatic elutriation machine, etc., such grain refining in the end of precursor powder can perform two classifying processings or more, and can perform them by removing particles by the side of fines and coarse powder. In this case, in order to reduce powder under 1 micrometer especially, it is desirable to reduce moisture in powder and to carry out by improving distribution of a granular material at the time of classification by heat-treatment before classification in a not less than 100 ** high temperature atmosphere or classification, etc.

[0024] When the end of precursor powder is silica powder, in order to attain not less than 95% of the rate of melting-izing, quantity of heat at the time of melting treatment is raised, and it is necessary to lengthen holding time in a pyrosphere. However, so that quantity of heat is high, and the more holding time in a pyrosphere excels, the more particles are become easy to weld, and low particles of a degree of sphericity increase. Then, in this invention, it is preferred to use what has a high rate of melting-izing as a raw-material-silica-powder end before spheroidizing, by this, holding time in a flame can be shortened and weld can be reduced. That is, in this invention, although an effect that performing grain refining in the end of precursor powder also reduces an yield of low particles of a degree of sphericity which carried out expected is revealed, the effect can be further heightened by combining with it and making a rate of melting-izing in the end of raw material silica powder into not less than 90%.

[0025] In this invention, although you may be any, such as a granular type, a globular shape, the shape of chamfering, and these mixtures, about shape in the end of precursor powder, since there is little wear in the classification inside of a plane [direction / of that in which an angle has come off by spheroidizing] in carrying out classifying processing, there is an advantage that mixing of a foreign matter decreases. It is convenient to processing of particles in which use in the precursor powder end of the shape of chamfering is especially coarse spherically.

[0026] Since a degree of sphericity of powder by which spheroidizing was carried out will also become low if the degree of sphericity is too low even if a rate of melting-izing in the end of raw material silica powder is high, during a precursor powder end before spheroidizing, The one where content of particles with a low degree of sphericity is smaller is good, and it is preferred in powder beyond D75 that content of a less than 0.60-degree of sphericity particle is 20% or less.

[0027] In order to manufacture spherical inorganic powder of this invention, it can carry out by injecting and spheroidizing the end of precursor powder in a flame of inflammable ****- oxygen by making oxygen into carrier gas using a burner, for example, and catching it with a capturing device. As combustible gas, flammable gas, such as propane, butane, propylene, acetylene, and hydrogen, or these mixed gas is used.

[0028] The proper rate of flow of carrier gas changes with particle sizes in the end of precursor powder. That is, when it is particles with small particle diameter, holding time in a flame required for balling-up may be short, and since it will be easy to cause weld rather if long, the comparatively earlier one is preferred [the rate of flow]. On the other hand, since quantity of heat required for balling-up increases as particle diameter becomes large, the comparatively smaller one of the career rate of flow is preferred.

[0029] Then, this invention persons also considered control of temperature distribution in a flame. If inorganic material powder is injected in a flame, after fusing and spheroidizing in a melting zone formed with a high temperature flame, it will be cooled henceforth [a flame downstream area], but if particles collide before cooling solidification and weld is caused, a degree of sphericity will fall. Therefore, in order to improve further the characteristics, such as the mobility of spherical inorganic powder of this invention, it is desirable to cool a flame downstream area in order to narrow this weld field, and it is preferred to spray minute waterdrop as that means. The smaller one has high cooling efficiency and 200 micrometers or less of droplet diameters to spray are 100 micrometers or less still more preferably preferably.

[0030] In order to generate minute waterdrop, it becomes possible by use of a first-class object nozzle, a two fluid nozzle, an ultrasonic atomization machine, etc. Minute waterdrop can give a center, or how much or an angle, for example from a furnace body outer wall, can attach a

nozzle, and can spray it from there.

[0031] That by which a capturing device was connected to a furnace body provided with a burner as a device for carrying out this invention, for example is used. Furnace bodies may be any of an open sand mold, an encapsulated type, a vertical mold, or a horizontal type. Spherical inorganic powder of a request particle size can be caught by providing one or more, such as a cyclone and a bag filter, in a capturing device, and changing the operating condition into it. If the example is shown, they will be JP,11-57451,A and a 11-71107 gazette.

[0032] Content of low particles of a degree of sphericity is suitable for a manufacturing method of this invention to a manufacturing method of little spherical inorganic powder, and if spherical inorganic powder obtained by this is used for it as a filler for IC packages, it will become possible to improve the high mobility of a sealing agent, high restoration nature, and high intensity nature more than before.

[0033]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely.

[0034] Example 1-7 The vertical type furnace with which the burner (4) was installed in the comparative example 1 - 6 furnace top parts, The lower part the end of raw material silica powder it is shown in Table 1 ground and classified in natural silica using the device (refer to Example 1 of JP,11-57451,A) connected with the capturing device (bag filter) with carrier gas (oxygen). It injected in the flame of propane oxygen (flame temperature: about 2000 **), and melting and the spherical-fused-silica powder which makes spheroidize and is shown in Table 2 were manufactured. Under the present circumstances, the input (kg/hr)/the amount of propane (Nm^3/hr) was set to 3.0 in the end of raw material silica powder. In Example 7, the pipe with which the nozzle for waterdrop spraying was attached at the tip was inserted in from the furnace body outer wall, and waterdrop was sprayed in the direction which becomes almost parallel to a burner from the part of the 1-m lower stream from the burner side (the spray volume of 100 l. / hr).

[0035]

[Table 1]

原料シリカ粉末	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
D50 [μm]	56.7	43.4	29.6	42.9	8.5	5.5	54.6	43.5	23.5	16.4	7.0	5.9
(D75-D25) / D50 [-]	0.58	0.59	0.98	0.59	1.56	1.52	1.19	1.36	2.10	2.16	2.67	2.52
粒子径 (D50/5) 下までの 粉末の含有率 [%]	4.5	5.0	13.5	5.1	12.9	10.7	16.3	20.9	19.9	18.6	15.9	11.4
1 μm 以下の粉末の含有率 [%]	1.4	1.6	3.3	1.6	7.5	9.6	2.9	3.8	4.6	5.7	10.6	9.4
溶融化率 [-]	14.5	15.2	14.9	94.5	14.6	15.1	14.2	14.7	15.1	14.8	14.7	15.2

[0036]

[Table 2]

実施例														比較例					
溶融品	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6						
原料シリカ粉末の種類	A	B	C	D	E	F	C	G	H	I	J	K	L						
キャリアガス流速 [m/s]	26	26	28	32	36	33	28	26	26	28	30	33	36						
水滴噴霧の有無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	無	無						
d50 [μm]	63.1	48.2	36.0	45.5	6.7	10.2	35.8	65.2	52.1	28.5	20.2	10.5	8.5						
d50以上の粉末中、球形度0.6未満の粒子の含有率 [%]	0.1	4.3	5.2	2.0	9.2	6.7	4.5	12.1	13.2	14.1	15.2	19.2	24.1						
d50以上の粉末の平均球形度 [-]	0.92	0.86	0.83	0.87	0.80	0.81	0.86	0.83	0.84	0.76	0.72	0.66	0.77						
d80以上の粉末の平均球形度 [-]	0.85	0.79	0.79	0.81	0.75	0.76	0.82	0.72	0.67	0.66	0.63	0.64	0.62						
溶融化率 [-]	98.9	98.2	99.2	98.6	98.7	98.6	98.9	98.3	98.5	98.6	98.6	98.8	98.2						

[0037] The manufacture of the powder of a high degree of sphericity with little low content of weld particles of a degree of sphericity was attained by rationalizing the particle size distribution in the end of precursor powder like this invention so that clearly from contrast of an example and a comparative example. Like Example 4, when the rate of melting-izing in the end of precursor powder was high, even if it enlarged the carrier speed, the thing of the high rate of

melting-izing was obtained, and what has a high degree of sphericity was obtained by making holding time in a flame into the effect which became short. Compared with Example 3 which does not perform it, the content of particles with a low degree of sphericity decreased further by performing waterdrop spraying like Example 7.

[0038]

[Effect of the Invention]According to this invention, spherical inorganic powder with small content of the low particles of a degree of sphericity suitable as a filler for IC packages can be provided. According to the manufacturing method of this invention, such spherical inorganic powder can be manufactured easily.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-261328
(P2001-261328A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	E 4 G 0 1 4
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	D 4 G 0 7 2
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	4 J 0 0 2
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R 4 M 1 0 9
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-73355(P2000-73355)

(22)出願日 平成12年3月16日(2000.3.16)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 飯塚 慶至

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 岩佐 光芳

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 水谷 晋

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状無機質粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】半導体封止材用フィラーとして好適な、球形度の低い粒子の含有率が小さい球状無機質粉末を提供する。また、そのような球状無機質粉末を容易に製造すること。

【解決手段】無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理して得られたものであり、そのd50(累積質量50%の粒子径)以上の粉末において、球形度が0.60未満である粒子の割合が10%以下であることを特徴とする球状無機質粉末。無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理を行う方法において、特定粒度構成の無機質原料粉末を用いて上記球状無機質粉末を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理して得られたものであり、そのd50（累積質量50％の粒子径）以上の粉末において、球形度が0.60未満である粒子の割合が10％以下であることを特徴とする球状無機質粉末。

【請求項2】 d50以上の粉末の平均球形度が0.80以上で、しかもd80（累積質量80％の粒子径）以上の粉末の平均球形度が0.70以上であることを特徴とする請求項1記載の球状無機質粉末。

【請求項3】 球状無機質粉末が球状シリカ粉末であって、熔融化率が95％以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の球状無機質粉末。

【請求項4】 無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理を行う方法において、無機質原料粉末の粒度構成が以下の条件を満たしていることを特徴とする球状無機質粉末の製造方法。

(イ) (D75-D25)/D50が2.0以下。

(ロ) (D50/5) 下までの粉末の含有率が15％以下。

(ハ) 1μm下の粉末の含有率が10％以下。

但し、D75：原料無機質原料粉末の累積質量75％の粒子径

D25：原料無機質原料粉末の累積質量25％の粒子径

D50：原料無機質原料粉末の累積質量50％の粒子径

【請求項5】 無機質原料粉末が、熔融化率90％以上のシリカ粉末であることを特徴とする請求項4記載の球状無機質粉末の製造方法。

【請求項6】 火炎後方に微小水滴を噴霧することを特徴とする請求項4又は5記載の球状無機質粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、球状無機質粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、半導体産業においては、半導体の高集積化が進むにつれ、その封止材の高性能化が要求され、各種の合成樹脂とフィラーの開発により対応している。例えば、表面実装型パッケージでは、リフロー時にパッケージごと高温にさらされるため、吸湿水分が急激に気化し、薄型パッケージにおいてパッケージクラックが発生する。そこで、熔融シリカフィラーを高充填し吸湿性のあるエポキシ樹脂の量を減らすことが有効な対策として浮上し、その後フィラー高充填の条件下でも流動性に優れた球状シリカフィラーが使用されるようになった。

【0003】 従来、フィラーは真球に近いほど充填性、流動性、耐金型磨耗性が向上すると考えられ、球形度の高いフィラーが追求されてきた。また、フィラーの粒度

分布の適正化を図ることによる充填性の向上や耐バリ性の改善も検討されてきた。例えば、粒径32μm以下の粒子含有率を粒径3μm以下の粒子含有率で割った数値が3以下であると、流動性の向上に寄与することが特開平7-25607号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 フィラーの充填率を高めると、封止材の流動性が低下し、成形性等が悪化するという問題があり、フィラーはそれ自体が低熱膨張性、電気絶縁性を求められることは勿論、合成樹脂に大量に配合しても封止材としての性能を維持できる充填性、流動性等が求められている。

【0005】 球状シリカフィラーを得るには、例えば特開平10-95607号公報に、粒径10μm以下の粒子の含有率を25wt％以下として火炎中で熔融し、特定平均球形度のものを取得することが提案されている。これによって、高球形度の球状シリカフィラーが得られるようになったが、高流動性及び高充填性の今日の更なる要求に対しては、まだまだ改善の余地があった。例えば、本発明者らのその後の検討によれば、フィラーの球形度の平均値が高くてもその球形度の低い粒子が特定量以上に混在していると、著しく流動性を低下させてしまうことを見いだした。

【0006】 これを解決するには、特開平10-95607号公報に記載のように、球状化処理前粉末中の微粉の含有率を下げるのが有力であるが、粒径10μm以下の粒子の含有率を25wt％以下として火炎中で熔融するだけでは十分でない。また、微粉は一般的に凝集性が強いので乾式分級には限界がある。これを湿式で行うとなると、乾燥工程が必要となって経済的でなくなる。

【0007】 本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、その目的は、半導体封止材用フィラーとして好適な、球形度の低い粒子の含有率が小さい球状無機質粉末を火炎溶射法によって提供することである。本発明の他の目的は、そのような球状無機質粉末を容易に取得することができる製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【0009】 (請求項1) 無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理して得られたものであり、そのd50（累積質量50％の粒子径）以上の粉末において、球形度が0.60未満である粒子の割合が10％以下であることを特徴とする球状無機質粉末。

(請求項2) d50以上の粉末の平均球形度が0.80以上で、しかもd80（累積質量80％の粒子径）以上の粉末の平均球形度が0.70以上であることを特徴とする請求項1記載の球状無機質粉末。

(請求項3) 球状無機質粉末が球状シリカ粉末であって、熔融化率が95％以上であることを特徴とする請求

項1又は2記載の球状無機質粉末。

【0010】(請求項4) 無機質原料粉末を火炎中に噴射し球状化処理を行う方法において、無機質原料粉末の粒度構成が以下の条件を満たしていることを特徴とする球状無機質粉末の製造方法。

(イ) (D75-D25)/D50が2.0以下。

(ロ) (D50/5) 下までの粉末の含有率が15%以下。

(ハ) 1μm下の粉末の含有率が10%以下。

但し、D75：原料無機質原料粉末の累積質量75%の粒子径

D25：原料無機質原料粉末の累積質量25%の粒子径

D50：原料無機質原料粉末の累積質量50%の粒子径

【0011】(請求項5) 無機質原料粉末が、熔融化率90%以上のシリカ粉末であることを特徴とする請求項4記載の球状無機質粉末の製造方法。

(請求項6) 火炎後方に微小水滴を噴霧することを特徴とする請求項4又は5記載の球状無機質粉末の製造方法。

【0012】

【本発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明すると、本発明の大きな特徴は、上記のように、フィラーの球形度の平均値が高くて球形度の低い粒子が混在していると、著しく流動性を低下させてしまうことに基づいている。

【0013】融着粒子の球形度は0.70未満であり、低いものでは0.50未満となる。このように球形度の低いものがフィラーに含まれていると流動性が落ちる原因となる。特に、粒子径が大きいもの同士の融着物が含まれていると、流動性が著しく低下する。従って、本発明の球状無機質粉末が備えなければならない条件は、d50以上の粉末において、球形度が0.60未満である粒子の含有率が10%以下、好ましくは5%以下であるということである。更に好ましくは、d50以上の粉末の平均球形度が0.80以上であり、しかもd80以上の粉末の平均球形度が0.70以上である。

【0014】本発明における粒子の球形度又は粉末の平均球形度は、走査型電子顕微鏡（例えば、日本電子社製「JSM-T200型」）と画像解析装置（例えば、日本アビオニクス社製）を用い、次のようにして測定することができる。

【0015】すなわち、試料のSEM写真から粒子の投影面積(A)と周囲長(PM)を測定する。周囲長(PM)に対応する真円の面積を(B)とすると、その粒子の球形度はA/Bとして表示できる。そこで、試料粒子の周囲長(PM)と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、球形度 = $A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ として算出することができる。粉末の平均球形度は、1写真50個の粒子に

ついて球形度を測定し、その平均値とする。

【0016】本発明において、用途にもよるが、d50としては、5~80μm程度が好ましく、またd50下までの粒子の集合体からなる粉末の平均球形度としては、できるだけ大きいほうが好ましく、0.90以上、特に0.95以上であることが好ましい。

【0017】本発明が対象としている無機質粉末の材質としては、シリカ、アルミナ、ムライト等、火炎によって軟化・球状化できるものである。中でも、半導体封止材用フィラーとしては、シリカ又はアルミナが好ましく、特に熔融化率が95%以上特に98%以上の熔融シリカが好ましい。熔融化率がこれよりも著しく小さいと、熱伝導性の向上は望めても、低熱膨張性と低誘電性の両方の特性を犠牲にすることの損失が大きくなる。

【0018】熔融化率は、粉末X線回折装置（例えば、RIGAKU社製「Mini Flex」）を用い、CuKα線の2θが26°~27.5°の範囲において試料のX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定することができる。すなわち、結晶シリカは、26.7°に主ピークが存在するが、熔融シリカではこの位置には存在しない。熔融シリカと結晶シリカが混在していると、それらの割合に応じた26.7°のピーク高さが得られるので、結晶シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶シリカ混在率（試料のX線強度/結晶シリカのX線強度）を算出し、式、熔融化率(%) = (1 - 結晶シリカ混在率) × 100、から熔融化率を求めることができる。

【0019】また、粒度分布は、試料0.3gを水に分散させ、それをレーザー回折式粒度分布測定装置、例えばシーラスグラニューロメーター「モデル920」で測定することができる。

【0020】本発明の球状無機質粉末の製造方法は、本発明の球状無機質粉末を得るのに適合するものである。本発明の特徴は、球状化処理前粉末の粒度分布を適正化したことであり、望ましくはその原料粉末を微小水滴の噴霧と共に火炎中に噴射することである。

【0021】火炎溶射法においては、火炎に噴射された無機質原料粉末の全てを熔融球状化させるに足る熱量下で熔融する場合、原料粉末のD50よりも小さい粒子は、熔融時に凝集又は他の粒子と融着して粉末の球形度を低下させる。そこで、本発明においては、球状化処理前の原料粉末の粒度構成を次の条件にすることが肝要である。

【0022】(イ) (D75-D25)/D50が2.0以下、好ましくは1.0以下。

(ロ) (D50/5) 下までの粉末の含有率が15%以下、好ましくは10%以下。

(ハ) 1μm下の粉末の含有率が10%以下、好ましくは5%以下。

【0023】このような原料粉末の粒度調整は、例えば

篩や風力分級機等を用い、2回以上の分級処理を行い、微粉側及び粗粉側の粒子を除去することによって行うことができる。この場合において、特に $1\mu\text{m}$ 下の粉末を低減するには、 100°C 以上の高温雰囲気中での分級、又は分級前の加熱処理等によって、粉末中の水分を低減させ、分級時の粉体の分散を良くして行うことが望ましい。

【0024】原料粉末がシリカ粉末である場合、その溶融化率95%以上を達成するには、溶融処理時の熱量をあげ、高温域での滞留時間を長くすることが必要となる。しかし、熱量が高ければ高いほど、また高温域での滞留時間が長ければ長いほど粒子同士が融着しやすくなり、球形度の低い粒子が増える。そこで、本発明においては、球状化処理前の原料シリカ粉末として、溶融化率の高いものを用いることが好ましく、これによって、火炎内滞留時間を短くすることができ、融着を低減することができる。すなわち、本発明においては、原料粉末の粒度調整を行うだけでも、所期した球形度の低い粒子の発生量を低減する効果が発現されるが、それと併せて原料シリカ粉末の溶融化率を90%以上とすることによって、更にその効果を高めることができる。

【0025】本発明において、原料粉末の形状については、破碎状、球状、角取り状、これらの混合物等のいずれであってもかまわないが、分級処理するに当たり、球状化処理によって角が取れているものの方が分級機内での摩耗が少ないため、異物の混入が少なくなるという利点がある。球状又は角取り状の原料粉末の使用は、特に粗い粒子の処理に好都合である。

【0026】なお、原料シリカ粉末の溶融化率が高くて、その球形度があまりにも低すぎると、球状化処理された粉末の球形度も低くなってしまうので、球状化処理前の原料粉末中には、球形度が低い粒子の含有率が小さい方が良く、 D_{75} 以上の粉末において、球形度0.60未満の粒子の含有率が20%以下であることが好ましい。

【0027】本発明の球状無機質粉末を製造するには、例えば、原料粉末を、バーナーを用い、酸素をキャリアガスとして、可燃性ガス-酸素の火炎中に噴射して球状化し、それを捕集装置で捕集することによって行うことができる。可燃性ガスとしては、プロパン、ブタン、プロピレン、アセチレン、水素等の可燃ガス、又はこれらの混合ガスが用いられる。

【0028】キャリアガスの適正流速は、原料粉末の粒度によって異なる。すなわち、粒子径が小さい粒子の場合は球状化に必要な火炎内滞留時間は短くて良く、むしろ長いと融着を引き起こし易いので、流速は比較的早い方が好ましい。一方、粒子径が大きくなるに従い、球状化に必要な熱量が多くなるので、キャリア流速は比較的小さい方が好ましい。

【0029】そこで、本発明者らは、火炎中の温度分布

の制御についても検討した。無機質原料粉末は、火炎中に噴射されると、高温火炎で形成される溶融ゾーン内で溶融し、球状化した後に、火炎下流域以降で冷却されるが、冷却固化前に粒子同士が衝突して融着を起こすと球形度が低下する。従って、本発明の球状無機質粉末の流動性等の特性を更に高めるには、この融着領域を狭めるべく、火炎下流域を冷却することが望ましく、その手段として微小水滴を噴霧することが好ましい。噴霧する液滴径は小さい方が冷却効率が高く、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】微小水滴を発生させるには、一流体ノズル、二流体ノズル、超音波噴霧機等の使用によって可能となる。微小水滴は、例えば炉体外壁から中心若しくはいくらか角度をつけてノズルを付設し、そこから噴霧することができる。

【0031】本発明を実施するための装置としては、例えば、バーナーを備えた炉体に捕集装置が接続されたものが使用される。炉体は、開放型又は密閉型、あるいは縦型又は横型のいずれであってもよい。捕集装置には、サイクロン、バグフィルター等の一つ以上が設けられ、その操作条件を変えることによって所望粒度の球状無機質粉末を捕集することができる。その一例を示せば、特開平11-57451号公報、同11-71107号公報である。

【0032】本発明の製造方法は、球形度の低い粒子の含有率が少ない球状無機質粉末の製造方法に好適であり、これによって得られた球状無機質粉末を半導体封止材用フィラーとして用いると、封止材の高流動性、高充填性、高強度性を従来以上に高めることが可能となる。

【0033】

【実施例】以下、実施例、比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0034】実施例1~7 比較例1~6

炉頂部にバーナー(4本)が設置された縦型炉と、その下部が捕集装置(バグフィルター)に接続されている装置(特開平11-57451号公報の実施例1参照)を用い、天然珪石を粉碎・分級された表1に示される原料シリカ粉末を、キャリアガス(酸素)により、プロパンガス-酸素の火炎中(火炎温度:約 2000°C)に噴射して溶融・球状化させ、表2に示される球状溶融シリカ粉末を製造した。この際、原料シリカ粉末投入量(kg/h) / プロパンガス量(Nm^3/h)は3.0とした。なお、実施例7においては、先端に水滴噴霧用ノズルが取り付けられた管を炉体外壁より挿通し、バーナー面より1m下流の箇所から、バーナーとはほぼ平行になる方向に水滴を噴霧(噴霧量 100リットル/h)した。

【0035】

【表1】

[0036]
[表2]

原料シリカ粉末	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
D50 [μm]	56.7	43.4	29.6	42.9	8.5	5.5	54.6	43.5	23.5	16.4	7.0	5.9
(D75-D25)/D50 [-]	0.58	0.59	0.98	0.59	1.56	1.52	1.19	1.36	2.10	2.16	2.67	2.52
粒子径 (D50/5) 下までの 粉末の含有率 [%]	4.5	5.0	13.5	5.1	12.9	10.7	16.3	20.9	19.9	18.6	15.9	11.4
1 μm 以下の粉末の含有率 [%]	1.4	1.6	3.3	1.6	7.5	9.6	2.9	3.8	4.6	5.7	10.6	9.4
溶解化率 [-]	14.5	15.2	14.9	94.5	14.6	15.1	14.2	14.7	15.1	14.8	14.7	15.2

10

20

30

40

実施例														比較例					
溶融品	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6						
原料シリカ粉末の種類	A	B	C	D	E	F	C	G	H	I	J	K	L						
キャリアガス流速 [m/s]	26	26	28	32	36	33	28	26	26	28	30	33	36						
水滴噴霧の有無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	無	無						
d50 [μm]	63.1	48.2	36.0	45.5	6.7	10.2	35.8	65.2	52.1	28.5	20.2	10.5	8.5						
d50以上の粉末中、球形度0.6未満の粒子の含有率 [%]	0.1	4.3	5.2	2.0	9.2	6.7	4.5	12.1	13.2	14.1	15.2	19.2	24.1						
d50以上の粉末の平均球形度 [-]	0.92	0.86	0.83	0.87	0.80	0.81	0.86	0.83	0.84	0.76	0.72	0.66	0.77						
d80以上の粉末の平均球形度 [-]	0.85	0.79	0.79	0.81	0.75	0.76	0.82	0.72	0.67	0.66	0.63	0.64	0.62						
溶融化率 [-]	98.9	98.2	99.2	98.6	98.7	98.6	98.9	98.3	98.5	98.6	98.6	98.8	98.2						

【0037】実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明のように原料粉末の粒度分布を適正化することによって、球形度が低い散着粒子の含有率の少ない、高球形度の粉末の製造が可能となった。また、実施例4のように原料粉末の溶融化率が高い場合は、キャリア速

度を大きくしても高い溶融化率のものが得られ、火炎内滞留時間を短くなった効果として、球形度が高いものが得られた。更に、実施例7のように水滴噴霧を行うことによって、それを行わない実施例3と比べて、球形度が低い粒子の含有率が更に少なくなった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、半導体封止材用フィラ
ーとして好適な、球形度の低い粒子の含有率が小さい球*

* 状無機質粉末を提供することができる。また、本発明の
製造方法によれば、そのような球状無機質粉末を容易に
製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 善場 研也
福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

Fターム(参考) 4G014 AH06 AH21
4G072 AA25 BB07 DD05 MM38 QQ01
RR30 TT01 TT02 UU01 UU07
4J002 AA001 CD001 DJ016 FA086
FD016 GQ05
4M109 AA01 EB13 EB16